

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—38711

⑤ Int. Cl.³

C 08 F 291/00

C 08 J 7/18

C 08 K 5/03

5/14

C 08 L 21/00

101/00

識別記号

CAE

CAM

庁内整理番号

7167—4 J

7415—4 F

7342—4 J

7342—4 J

6681—4 J

6911—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)3月7日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 耐放射線性樹脂組成物

② 特 願 昭56—137204

② 出 願 昭56(1981)9月1日

⑦ 発 明 者 萩原幸

前橋市江田町250の15

⑦ 発 明 者 森田洋右

高崎市並榎町170の1

⑦ 発 明 者 小田英輔

平塚市東八幡5—1—9 古河電

気工業株式会社平塚電線製造所

⑦ 発 明 者 藤村俊一

平塚市東八幡5—1—9 古河電

気工業株式会社平塚電線製造所

内

⑩ 出 願 人 日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町二丁目2

番2号

⑭ 代 理 人 弁理士 若林広志

最終頁に続く

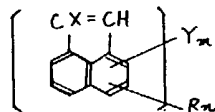
明 細 書

1. 発明の名称 耐放射線性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂あるいはゴム類などの基体重合体

100重量部に対して、一般式



(但し式中Xは水素、塩素、臭素の群から選ばれたいずれかの原子、Yは塩素または臭素原子、mは2~6の整数、Rはハロゲン原子以外の置換基、nは0~4の整数、nが2以上の場合Rは同一または異種のいずれでもよい、m+n≤6)で表わされる単位を構成要素とするハロゲン化アセナフチレンの多量体を少なくとも0.5重量部と、ハイドロパーオキサイド系重合開始剤0.2~1.0重量部と、有機過酸化物0.5~1.0重量部とを配合したことを特徴とする耐放射線性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は耐放射線性の向上された樹脂組成物

に関するものである。

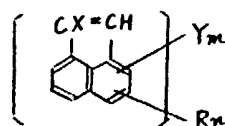
原子炉、増殖炉あるいはイオン化放射線発生器などに使用される電線、ケーブルおよび各種機器類は常時かなりの量の放射線を被曝していることが多い。

従ってかかる使用目的の電線ケーブルの被覆絶縁材料、各種機器類における絶縁材料、パッキング、シール材料、枠、ホース材料などに用いられる樹脂組成物に対しては、経済上並びに安全上の見地から高度の耐放射線性を有することが要求されている。

発明者等は熱可塑性樹脂及びゴム等の耐放射線性の向上に関して鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性樹脂またはゴムに後記一般式で示されるハロゲン化アセナフチレンの多量体とハイドロパーオキサイド系重合開始剤と有機過酸化物の適量を併用することにより、耐放射線性に優れた樹脂またはゴム成形体を得られることを見出しこの発明を完成したものである。

即ちこの発明は、熱可塑性樹脂あるいはゴム類

など基体重合体100重量部に対して、一般式



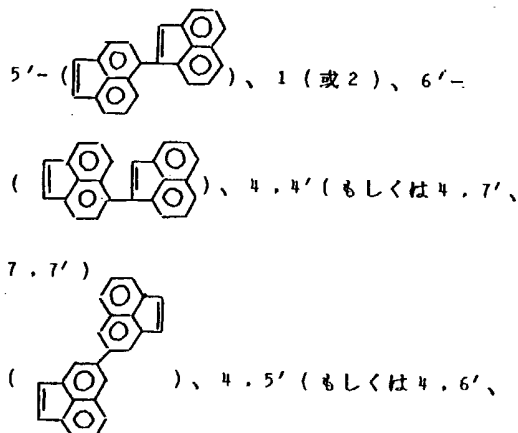
(但しXは水素または塩素または臭素原子、Yは塩素または臭素原子、mは2~6の整数、Rはハロゲン原子以外の置換基、nは0~4の整数、nが2以上の場合Rは同一または異種のいずれでもよい、m+n≤6)

で表わされる単位を構成要素とするハロゲン化アセナフチレンの多量体の1種または2種以上の物質を少なくとも0.5重量部と、ハイドロパーオキサイド系重合開始剤0.2~1.0重量部と、有機過酸化物0.5~1.0重量部とを配合したことを特徴とする耐放射線性樹脂組成物である。

この発明による組成物が上記のように優れた耐放射線性を発揮し得る理由は必ずしもこれを詳らかにし得た訳ではないが、遊離基発生剤として用いるハイドロパーオキサイド系重合開始剤の存在が、組成物中に配合されたハロゲン化アセナ

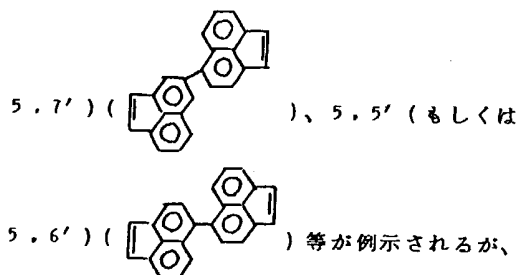
フチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリエステル-エーテルエラストマーなどが挙げられる。

つぎに、本発明でいうハロゲン化アセナフチレンの多量体とはハロゲン化アセナフチレンが形式的には脱水素あるいは脱ハロゲン化水素反応を起して縮合し、縮合度2以上の多量体となったものをいう。アセナフチレン構造単位間の結合点としては、例えば、容易に形成されるものとして1(或2)、



フチレンの多量体の縮重合或いは重合体へのグラフト重合を著しく促進させ、又ベースポリマーの架橋化が適度に調整され、これらが好結果をもたらすものと考えられる。

この発明で基体重合体として用いられる熱可塑性樹脂及びゴム類としては例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グラフト塩化ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート-グラフト塩化ビニル共重合体、エチレン-プロピレン-グラフト塩化ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン-グラフト塩化ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、ブチルゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、天然ゴム、シリコーンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエ



そのほかにも1, 1'-、1, 2'-、1 (或2), 3'-、1 (或2), 4'-、1 (或2), 7'-、1 (或2), 8'-、3, 3'-、3, 4'-、3, 5'-、3, 6'-、3, 7'-、3, 8'-、4, 8'-等の結合、さらに例えば5, 5'と6, 6'、4, 7'と6, 6'のように二つの結合を介して縮合することも可能である。縮合度3以上のものはこのような結合のいずれかにより構成単位を増大せしめたものである。なお縮合度の上限は10以上となると組成物中への分散性が著しく低下し配合による効果が低下するので好ましくこのような縮合物は後述の参考例で述べるようにアリル位もしくはベンジル位置にまずハロゲンを導入し、つぎにその高い

反応性を利用し、触媒存在下に処理することによって合成することができる。

これらハロゲン化アセナフチレンの多量体と高分子物質との相溶性は特に置換基がなくても良好であるが、さらにメチル基、メトキシ基、メチルエステル基等を導入されることによって増進される。これによって、混練成形時の加工性及び高温下、長時間の成形物使用時に揮散、滲出しな性質が高められる。しかし、過度に炭素数の多い置換基は合成上困難性があり、また、長鎖アルキル基の場合は耐放射線性を低下させることから避ける必要がある。而して、この目的で導入される置換基としては炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基等が例示される。そしてその配合量はこの発明の効果を発揮するために上記樹脂またはゴム類からなる基体重合体100重量部に対して少なくとも0.5重量部の量が必要である。

次にこの発明で用いられるハイドロパーオキサイド系重合開始剤としては、 α -ブチルハイドロ

パーオキサイド、ジ-イソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどが挙げられ、これらの配合量を上記基体重合体100重量部に対して0.2~10重量部に限定した理由は、その下限以下ではこの発明の効果が不充分となり、又上限を超えてもその増量効果が殆んど見られないことによるものである。

又この発明で用いられる有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、1,3-ビス(α -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキシ-3, α -ブチルクミルパーオキサイドなどが挙げられ、その配合量を同様に0.5~10重量部に限定した理由は、その下限以下ではペーソポリマーの架橋効果が不充分となり、又上限を超えてもその増量効果が殆んど見られないからである。

尚この発明の組成物に対しては、その使用目的などに応じて適当な補強剤、増量剤、顔料、滑剤、加硫剤、架橋助剤、あるいは熱、光安定剤などを

その特性を低下させない範囲で適量を加えることは、何等差支えない。

この発明の組成物は後記実施例から明らかなように、その耐放射線性を著しく向上させ得たものであり、その工業的価値は非常に大きい。

以下実施例によりこの発明を具体的に説明する。

ハロゲン化アセナフチレンの多量体の製造

例1

1,2,3,5-テトラブロモアセナフテン($C_{12}H_6Br_4$)1モルのベンゼン(500g)溶液と臭化カリウム2モル、臭素酸カリウム0.2モル溶液(600g)溶液を三ツロフラスコに取り、暗所にて激しく攪拌混合した。これに濃硫酸2モルを同容積の水で希釈し、攪拌下、10℃近傍にて滴下し、3時間反応させた。反応終了後、ベンゼン層を水、カセイソーダ水溶液(2%)、再び水の順で洗浄し、シリカゲルにて乾燥した。つぎに、乾燥ベンゼン溶液を三ツロフラスコに移し、側管より約2モルの水酸化カリウムを溶解させた温エタノール液を滴下させ、脱臭化水素反応を行った。反応終了後ベンゼン層を水洗し乾燥した。さらに減圧下でベンゼンを留去し、残留物を熱アセトンにて充分洗浄乾燥して、ブロモアセナフチレンの縮合物を得た。

縮合物の元素分析値より推定された組成式は($C_{12}H_{3.7}Br_{2.9}$)とであった。GPC測定による

縮合度とは2~5のものが主成分であった。

例2

1, 2, 3, 5-テトラブロモセナフテンのクロロホルム溶液に触媒量の塩化第2錫を添加し、約3時間静かに沸とう環流させた。反応終了後、水洗、乾燥し、クロロホルムを留去した。つぎに残留物をベンゼンに溶解し、例1と同様の方法により、脱臭化水素反応を行なった。ベンゼン層を水洗後、乾燥し、ついでベンゼンを留去し熱アセトンにて充分洗浄した。得られたプロモアセナフチレンの縮合物の組成式は $(C_{12}H_{4.1}Br_{2.3})_n$ であり、GPC測定による縮合度とは2~7のものが主成分であった。

例3

アセナフテン154gを約340mlの四塩化炭素に溶解し、温度10℃に保持しつつ、塩化第二鉄154gを加えた。これに良く攪拌しながら四塩化炭素で希釈した臭素960gを滴下した。滴下終了後反応系を45~55℃とし、反応を完結させた。つぎに触媒をろ別し、溶液を水洗し、四

塩化炭素を留去して中間体であるプロモアセナフテン縮合体を得た。次に、例1と同様の方法により、プロモアセナフテン縮合体の脱臭化水素反応を行った。ベンゼン層を水洗後、乾燥し、ついでベンゼンを留去し熱アセトンにて充分洗浄した。得られたプロモアセナフチレン縮合物の組成式は $(C_{12}H_{4.7}Br_{2.9})_n$ であり、GPC測定の結果縮合度とは2~3のものが主成分であった。

実施例1~3および比較例1~3

エチレンプロピレン共重合体に対して表1に示した組成となるよう配合剤を加え、これらを加熱ロールにてよく混練し、得られた混和物を160℃にて30分間プレス成形し2mmおよび3mm厚のシートを作成した。

得られた各々のシートについて初期の機械的特性およびγ線100Mrad照射後の特性、JIS K 7201による酸素指数を測定し同表に示した。

表から明らかな如く、プロモアセナフチレンの多量体を配合した組成物成形体に遊離基発生処理

を施す場合、ハイドロパーオキサイド系重合開始剤と有機過酸化物とを併用すると優れた耐放射線性と難燃性を賦与せしめ得ることが明らかである。

また実施例3に示すように更に難燃助剤を配合すると更に優れた難燃性を現出することができる。

表 1

配合剤および特性項目	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
エチレンプロピレン重合体 ※1	100	100	100	100	100	100
ノクラック 224 ※2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
イ オ ウ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
タ ル ク	100	100	100	100	100	100
ジクミルパーオキサイド	1	1	1	3		3
ヒューチルハイドロパーオキサイド	2	2	2		3	
例1により得られたハロゲン化アセナフチレンの縮合2~5量体	5	30	30			5
三酸化アンチモン			10			
機械的特性						
初 期	引張強度 (Kg/mm^2)	0.65	0.93	0.90	0.59	0.62
	伸 び (%)	670	615	600	620	655
γ線照射後	引張強度 (Kg/mm^2)	0.58	0.85	0.82	0.40	0.55
	伸 び (%)	310	370	345	100	275
酸素指数		24.0	29.0	31.0	19.0	23.0

※1 : プロピレン含量40重量%

※2 : 大内新興樹脂、2, 2, 4, -トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン共重合体

実施例4～5および比較例4～5

ポリエチレンに対して表2に示した組成となるよう配合剤を加え、これらを加熱ロールにてよく混練し、得られた組成物を160℃にて30分間プレス成形し1mm及び3mm厚シートを作成した。

得られた各々のシートについて初期の機械的特性およびγ線100Mrad照射後の特性酸素指数を測定したので同表に示した。

表 2

配合剤および特性項目		実 施 例		比 較 例	
		4	5	4	5
ポリエチレン	※1	100	100	100	100
ノクラック300	※2	0.3	0.3	0.3	0.3
ジクミルパーオキサイド		0.5	0.5	3.5	3.5
ジイソプロピルベンゼン- ハイドロパーオキサイド		3	5		
例2により得られたハロゲン化 アセナフチレンの縮合2～7量体		10	45		10
機 械 的 特 性					
初 期	引張強度 (K_g/mm)	2.60	2.22	2.77	2.43
	伸 び (%)	570	495	505	560
γ線照射後	引張強度 (K_g/mm)	2.55	2.18	2.59	2.20
	伸 び (%)	480	440	185	415
酸 素 指 数		24	28	19	22

※1 : 密度 0.920 MI 1.0

※2 : 大内新興炭製、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)

実施例6～7および比較例6～7

クロロブレンゴムに対して表3に示した組成となるよう配合剤を加え、これらを加熱ロールにてよく混練し、得られた混和物を160℃にて20分間プレス成形し2mm及び3mm厚シートを作成した。

得られた各々のシートについて初期の機械的特性およびγ線100Mrad照射後の特性及び酸素指数を測定したので同表に示した。

表 3

配合剤および特性項目		実 施 例		比 較 例	
		6	7	6	7
クロロブレンゴム		100	100	100	100
亜 鉛 華		5	5	5	5
酸化マグネシウム		4	4	4	4
2-メルカプトイミダゾリン		1	1	1	1
ジフェニルアミンとアセトンの縮合物		1	1	1	1
プロセスオイル		3	3	3	3
ハードクレ-		40	40	40	40
ジクミルパーオキサイド		1	1	4	4
tert-ブチルハイドロパーオキサイド		3	3	-	-
例3により得られたハロゲン化アセ ナフチレンの縮合2～3量体		7	30		7
機 械 的 特 性					
初 期	引張強度 (K_g/mm)	1.85	1.77	1.82	1.80
	伸 び (%)	730	645	700	710
γ線照射後	引張強度 (K_g/mm)	1.94	1.82	1.10	1.80
	伸 び (%)	295	310	55	230
酸 素 指 数		31	33	28	30

以上、実施例から明らかなように本発明の樹脂組成物は優れた耐放射線性を有するもので、特に放射線を被曝する物品等の被覆材料として好適なものである。

第1頁の続き

①出願人 古河電気工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

特許出願人 代理人 若林 広志



手続補正書(自発)

昭和56年11月24日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 特願昭56-137204号
2. 発明の名称 耐放射線性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町二丁目2番2号

名称 (409) 日本原子力研究所

代表者 藤波 恒雄 (ほか1名)

4. 代理人 (〒100)

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

古河電気工業株式会社内

氏名 (7832) 弁理士 若林 広志

電話 (286)3549



6. 補正の内容

(1) 明細書の第7頁第5～第6行目において「メチルエステル基等を」とあるを「メチルエステル基等が」と訂正する。

(2) 同第15頁下から第2行目において「特性酸索指数」とあるを「特性及び酸索指数」と訂正する。

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

